

특1999-028977

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 2/16

(11) 공개번호 특1999-028977
(43) 공개일자 1999년04월15일

(21) 출원번호	특1998-700279	(87) 국제공개번호	WO 1997/08763
(22) 출원일자	1998년01월14일	(87) 국제공개일자	1997년03월06일
변역문제출일자	1998년01월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1996/02414		
(86) 국제출원출원일자	1996년08월28일		
(81) 지정국	EP 유럽 특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 국내 특허 : 아일랜드 캐나다 중국 일본 대한민국 싱가포르		
(30) 우선권 주장	95-219036 1995년08월28일 일본(JP)		
(71) 출원인	아사히 가세이 고교 가부시키가이샤 아마모토 가즈모토 일본 오오사카후 오오사카시기다구 도오지마하마 1-2-6		
(72) 발명자	아마시타, 마사야 일본 194 도쿄도 마찌다시 나루세 1조에 7-10 오끼, 순수께 일본 211 가나가와켄 가와사키시 나카하라구 가미코다나카 1조에 37-7		
(74) 대리인	이상희, 위혜숙		

심사청구 : 있음

(54) 전지 및 그의 제조 방법

요약

전해질을 포함하는 케이싱 내에 양극 활성 물질층을 포함하는 양극 및 음극 활성 물질층을 포함하는 음극이 다공성 격리판을 통하여 배치되어 있는 전지에서, 상기 다공성 격리판이 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지고, 그 절연성 물질 입자 집합체층이 3차원 그물망 공극 구조를 가지고 있으며, 그에 따라 그 다공성 격리판에 이온 통과가 가능한 구멍이 형성되도록 구성된 전지가 개시된다. 본 발명의 전지는 안전성을 손상하지 않고, 높은 전지 밀도에서 우수한 방전 특성을 발휘할 뿐만 아니라, 종래의 전지와 비교하여 전지의 단위 체적당 수용할 수 있는 활성 물질의 양을 크게 할 수 있는 등 높은 성능을 발휘할 수가 있다.

발명서

기술분야

본 발명은 신규한 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 전해질을 포함하는 케이싱 내에 양극 활성 물질층을 포함하는 양극 및 음극 활성 물질층을 포함하는 음극이 다공성 격리판을 통해 배치되어 있는 전지에서, 상기 다공성 격리판이 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지고, 상기 절연성 물질 입자 집합체층이 3차원 그물망 공극 구조를 가지고 있으며, 이에 따라 상기 다공성 격리판에 이온 통과가 가능한 구멍이 형성되도록 구성되어 있는 전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 전지는 안전성을 손상하지 않고, 높은 전지 밀도에서 우수한 방전 특성을 발휘할 뿐만 아니라, 종래의 전지와 비교하여 전지의 단위 체적당 수용할 수 있는 활성 물질의 양이 많다는 우수한 특성을 갖는다.

배경기술

근래, 전자 기기의 소형 경량화, 다기능화, 무선화의 요구에 따라 고성능 전지의 개발이 적극적으로 진행되고 있다. 전지는 일반적으로 일회용 타입의 일차 전지와, 충전에 의해 반복 사용이 가능한 이차 전지로 나눌 수가 있다. 일차 전지의 예로서는 망간 전지, 알칼리 망간 전지 등을 들 수가 있다. 이러한 일차 전지는 여러 가지 개량이 개해져서 광범위하게 보급되어 있다. 이차 전지의 예로서는 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수가 있다. 최근에는 특히 비수계 전해액을 사용하는 리튬 이온 이차 전지가 고전압, 고용량이면서 중량이 가볍고 소형이 되기 때문에 커다란 시장을 구축하고 있다.

상기와 같은 전지의 고성능화는 전지의 단위 체적당 수용 가능한 활성 물질의 양 또는 전해질의 양을 늘리는 것, 그리고 양극과 음극간의 이온 전도의 효율을 높게 하는 것 등에 의해 달성할 수가 있다.

특히 상기한 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 전해액을 사용하는 전지에서는 수계 전해액에 비해 비수계 전해액이 이온 전도성이 떨어지기 때문에, 일반적으로 양극, 음극 및 격리판으로 이루어지는 단위 전지층

이 다수 적층 또는 권회되어 양극과 음극의 대향 면적을 늘림으로써, 양극과 음극간의 이온 전도 효율을 향상시키고 있으나, 더욱 개선이 요망되고 있다.

상기의 개선을 달성하는 가장 유효한 수단 중 하나로서는 두께가 얇고, 이온 투과성이 우수한 격리판을 사용하는 것을 들 수가 있다.

종래, 격리판으로서의 일반적으로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 수지 필름으로 만들어진 미세 다공막이 사용되고 있다. 그 제조는 예를 들면 일본 특허 공개공보 제91-105851호에 기재되어 있는 바와 같이, 폴리올레핀계 수지 조성물을 포함하는 용융물을 시트상으로 압출 성형하고, 폴리올레핀계 수지 이외의 불순물을 추출 제거한 후, 그 시트를 연산하는 방법으로 이루어지고 있다.

상기와 같은 수지 필름으로 만들어진 격리판은 전지의 제조시에 파단되지 않도록 기계적 강도를 갖는 것이 필요하기 때문에 격리판을 어느 정도 이상 얇게 하기가 어렵다. 따라서, 특히 상기의 리튬 이온 이차 전지와 같이 단위 전지층이 다수 적층 또는 권회되어 있는 타입의 전지에서는 세퍼레이터의 두께에 의해 전지의 단위 체적당 수납 가능한 단위 전지층의 양이 제한되어 버린다. 또한, 종래 격리판의 공극률을 증가시켜 양극과 음극간의 이온 전도성을 향상시키려고 해도 이유는 명확하지 않지만 만족할만한 결과는 얻을 수 없었다 (본 명세서 비교예 1 참조). 또한, 상기한 바와 같은 수지 필름으로 만들어진 격리판은 내구성에 문제가 있어 이차 전지에 사용하면 충전 및 방전을 반복하는 동안에 격리판이 열화되어 전지의 사이클성이 저하된다는 단점이 발생한다 (본 명세서 비교예 3 참조). 또한, 종래의 격리판은 상기와 같은 방법으로 제조된 것을 많이 사용하기 때문에, 격리판은 전지 구성 부재 중에서 비교적 가격이 비싼 것으로 되어 있다. 따라서, 특히 상기의 리튬 이온 이차 전지와 같은 전지에서는 격리판의 사용 면적이 크기 때문에 격리판의 가격이 전지 제조 비용을 높게 해 버리는 문제가 있었다.

<발명의 개요>

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하여 안전하고 고성능이며 값싸게 제조할 수 있는 전지를 개발하기 위하여 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과 전해질을 포함하는 케이싱내에 양극 활성 물질층을 포함하는 양극 및 음극 활성 물질층을 포함하는 음극이 다공성 격리판을 통해 배치되어 있는 전지에서, 상기 다공성 격리판이 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지고, 상기 절연성 물질 입자 집합체층이 3차원 그물망 공극 구조를 가지고 있으며, 이에 따라 상기 다공성 격리판에 이온 통과가 가능한 구멍이 형성되도록 구성되어 있으면, 그와 같은 전지는 안전성을 손상하지 않고 높은 전류 밀도에서 우수한 방전 특성을 발휘할 뿐만 아니라, 종래의 전지와 비교하여 전지의 단위 체적당 수용할 수 있는 활성 물질의 양을 많게 할 수 있다는 것을 의외로 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견 등을 바탕으로 하여 완성한 것이다.

따라서, 본 발명의 하나의 목적은 안전성을 손상하지 않고 높은 전류 밀도에서 우수한 방전 특성을 발휘할 뿐만 아니라 종래의 전지와 비교하여 전지의 단위 체적당 수용할 수 있는 활성 물질의 양이 많아, 매우 높은 성능을 발휘할 수 있는 전지를 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 하나의 목적은 상기한 고성능 전지의 유리한 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 및 그 밖의 여러 목적, 여러 특징 및 여러 이익은 첨부한 도면을 참조하면서 행하는 이하의 상세한 설명 및 청구의 범위의 기재로부터 명백해진다.

도면의 간단한 설명

첨부한 도면에서,

도 1a는 종래의 격리판을 사용한 전지의 단위 전지층의 일부를 나타내는 개략 단면도이고,

도 1b는 비교예 1 내지 7에서 사용한 종래의 격리판을 갖는 단위 전지층의 다른 일례를 나타내는 개략 단면도이고,

도 2는 본 발명 전지의 하나의 양태에서의 단위 전지층의 개략 단면도이고,

도 3은 본 발명 전지의 다른 하나의 양태에서의 단위 전지층의 개략 단면도이고,

도 4는 본 발명 전지의 또 다른 하나의 양태에서의 단위 전지층의 개략 단면도이고,

도 5는 본 발명 전지의 또 다른 하나의 양태에서의 단위 전지층의 개략 단면도이고,

도 6은 본 발명 전지의 또 다른 하나의 양태에서의 단위 전지층의 개략 단면도이고,

도 7a 내지 7c는 실시예 1 내지 7에서 사용한 단위 전지층의 개략 단면도이다.

또한, 도 1A 내지 7c에서, 동일 부품 또는 부분은 동일 참조 번호 또는 부호로 나타낸다.

<부호의 설명>

- 1 : 전지층
- 11 : 양극
- 11a: 양극 집전체 호일
- 11b: 양극 활성 물질층
- 12 : 음극
- 12a: 음극 집전체 호일
- 12b: 음극 활성 물질층

13 : 종래의 격리판

13A: 양극 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성된 본 발명에서 사용하는 격리판

13B: 음극 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성된 본 발명에서 사용하는 격리판

13C: 양극 활성 물질층 표면 및 음극 활성 물질층 표면의 양쪽에 일체화된 형태로 형성된 본 발명에서 사용하는 격리판

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 하나의 양태에 의하면,

케이싱,

상기 케이싱 내에 포함되는 전해질,

양극 활성 물질층을 포함하는 양극,

음극 활성 물질층을 포함하는 음극 및

다공성 격리판을 포함하며,

상기 양극, 음극 및 격리판은 케이싱 내에 상기 전해질과 함께 작동 가능하게 수용되어 있고,

상기 다공성 격리판은 상기 양극과 음극 사이에 상기 다공성 격리판의 양측 표면이 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층에 각각 면하도록 배치 구성되어 있는 전지로서,

상기 다공성 격리판은 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지고, 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층이 3차원 그물망 공극 구조를 가지고 있으며, 이에 따라 상기 다공성 격리판에 이온 통과 가능한 구멍이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지가 제공된다.

이어서, 본 발명의 이해를 용이하게 하기 위하여, 우선 본 발명의 기본적 특징 및 여러 양태를 열거한다.

1. 케이싱.

상기 케이싱 내에 포함되는 전해질,

양극 활성 물질층을 포함하는 양극,

음극 활성 물질층을 포함하는 음극 및

다공성 격리판을 포함하며,

상기 양극, 음극 및 격리판은 상기 케이싱 내에 상기 전해질과 함께 작동 가능하게 수용되어 있고,

상기 다공성 격리판은 상기 양극과 음극 사이에 상기 다공성 격리판의 양측 표면이 상기 양극 활성 물질층 및 상기 음극 활성 물질층에 각각 면하도록 배치 구성되어 있는 전지로서,

상기 다공성 격리판은 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지고, 상기 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층이 3차원 그물망 공극 구조를 가지고 있으며, 이에 따라 상기 다공성 격리판에 이온 통과 가능한 구멍이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

2. 상기 입자 집합체가 그 입자 끼리를 결합하는 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기항 1에 기재한 전지.

3. 상기 다공성 격리판이 상기 양극 활성 물질층 및 상기 음극 활성 물질층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 상기항 1 또는 2에 기재한 전지.

4. 상기 다공성 격리판의 공극률이 건조 상태에서 10 % 이상인 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 3 중 어느 하나에 기재한 전지.

5. 상기 다공성 격리판이, 상기 입자 집합체의 공극 이외의 요인에 기인하는 이온 전달성을 갖는 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 4 중 어느 하나에 기재한 전지.

6. 상기 절연성 물질이 무기물인 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 5 중 어느 하나에 기재한 전지.

7. 상기 절연성 물질이 유기물인 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 5 중 어느 하나에 기재한 전지.

8. 상기 입자 집합체가 적어도 2종류의 다른 절연성 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 7 중 어느 하나에 기재한 전지.

9. 상기 다공성 격리판이 다른 입자 집합체로 각각 구성되는 적어도 2개의 층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 8 중 어느 하나에 기재한 전지.

10. 상기 다공성 격리판이 적어도 1층의 무기 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지는 제1 격리판층 및 적어도 1층의 유기 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지는 제2 격리판층으로 이루어지고, 이 제1 격리판층이 상기 양극 활성 물질층과 음극 활성 물질층 중 한쪽의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있고, 상기 제2 격리판층이 상기 양극 활성 물질층과 음극 활성 물질층 중 다른쪽의 활성 물질층의 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 9 중 어느 하나에 기재한 전지.

11. 상기 전해질이 비수계 전해질인 것을 특징으로 하는 상기항 1 내지 10 중 어느 하나에 기재한 전지.
12. 상기 비수계 전해질이 리튬 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기항 11에 기재한 전지.
13. 상기 양극 활성 물질층이 망간산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기항 11 또는 12에 기재한 전지.
14. (1) 양극 활성 물질층을 포함하는 양극 및 음극 활성 물질층을 포함하는 음극을 각각 제공하고,
(2) 절연성 물질 입자와 상기 입자를 위한 결합제와의 혼합물을 분산매로 분산시킨 분산액을 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 도포하고,
(3) 상기 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 도포한 분산액의 분산매를 증발시킴으로써 제거하고, 상기 입자끼리가 결합제에 의해 결합되어 있는 상기 입자의 집합체층을 형성하고, 이에 따라 상기 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 일체화되며 그 절연성 물질 입자 집합체층 중에 3차원 그물망 공극 구조를 갖고 있는 다공성 격리판을 형성하고,
(4) 이와 같이 하여 얻어진 적어도 어느 한 쪽의 활성 물질층 표면에 상기 다공성 격리판을 형성시킨 상기 양극 및 음극을 케이싱 내에 수용하며, 그 때, 상기 다공성 격리판을 사이에 두고 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층을 대향시키며, 케이싱 내의 전해질과 함께 작동 가능해지도록 배치하는 것을 특징으로 하는 전지의 제조 방법.

본 발명의 전지에서는 다공성 격리판을 형성하는 절연성 물질 입자 집합체의 공극에 의해 3차원 그물망 공극 구조의 구멍이 상기 격리판에 형성되어 있으며, 그 구멍 중에 개재하는 모든 전해질 중에서 미온이 전도되는 한편, 절연성 물질 입자 집합체로 이루어지는 격리판을 통하여 양극 활성 물질층과 음극 활성 물질층과는 전기적으로 단락되지 않는 구조로 되어 있다. 본 발명에 사용하는 격리판은 종래의 폴리올레핀 수지 필름제의 격리판 등에 비해, 높은 이온 투과성을 갖는다. 이것은 본 발명에 사용하는 다공성 격리판을 형성하는 절연성 물질 입자 집합체의 공극이 격리판 내에서는, 종래의 수지 필름제 격리판 등에 비해 보다 효과적인 3차원 그물망 공극 구조가 형성되어 있기 때문이라고 생각된다.

상기 절연성 물질 입자는 무기물 입자이든 유기물 입자이든 좋다. 무기물의 예로서는 산화물 [예를 들면, Li_2O , BeO , B_2O_3 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , ZrO_2 및 TiO_2 등], 제올라이트 [$\text{M}_n\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (식 중, M은 Na, K, Ca 및 Ba 등의 금속 원자이고, n은 금속 양이온 M^{n+} 의 전하에 상당하는 수이며, x 및 y는 SiO_2 및 H_2O 의 몰수이고, $2 \leq x \leq 10$, $2 \leq y \leq 7$ 임)], 질화물 [예를 들면, BN, AlN, Si_3N_4 및 Ba_3N_2 등], 탄화 규소 (SiC), 지르콘 (ZrSiO_4), 탄산염 [예를 들면, MgCO_3 및 CaCO_3 등], 황산염 [예를 들면, CaSO_4 및 BaSO_4 등] 및 이들의 복합체 [예를 들면, 자기의 일종인 스테아타이트 ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), 포르스테라이트 ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 및 코제라이트 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)]를 들 수 있다. 유기물의 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸 메타크릴레이트, 폴리에스테르 아크릴레이트, 불소 수지 (예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리플루오로화비닐리덴 등), 폴리이미드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리카르보나이트 수지, 폴리페닐렌옥사이드 수지, 규소 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에테르 수지 (예를 들면, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드 등), 에폭시 수지, 아세탈 수지, AS 수지 및 ABS 수지 등의 수지를 들 수 있다.

일반적으로, 절연성 물질 입자로서는 경도가 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 그와 같은 입자를 사용하면 활성 물질층의 체적이 팽창되는 등으로 인해 격리판에 압력이 가해져도 입자가 변형되지 않기 때문에 격리판의 공극이 변형된다는 단점이 없다. 그 때문에 전해질이 존재할 수 있는 부분이 항상 확보되기 때문에 이온 전도성이 저하되지 않아 전지의 내구성이 향상된다.

또한, 절연성 물질 입자로서는 용점 200°C 이상의 내열성이 있는 것, 예를 들면 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (용점 2055°C) 또는 내열성 수지의 폴리이미드 (250°C 내지 400°C 에서 불용, 불용으로 분해도 되지 않는다) 등을 사용하면 종래의 폴리에틸렌으로 만들어진 미세 다공막 (용점 약 140°C) 또는 폴리프로필렌으로 만들어진 미세 다공막 (용점 약 180°C)으로 이루어지는 격리판과 비교하여 내열성이 우수한 격리판을 얻을 수가 있다.

상기 절연성 물질 입자의 입경으로는 평균 입경이 5 nm 내지 $100\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 5 nm 내지 $10\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하며, 5 nm 내지 $1\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

격리판의 두께는 특별히 한정되지 않지만 100 nm 내지 $100\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 100 nm 내지 $10\text{ }\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다.

본 발명에서는 상기 입자 집합체가 입자 끼리를 결합하는 결합제를 포함하는 것이 바람직하다.

결합제의 예로서는 라텍스 (예를 들면, 스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스 및 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체 라텍스), 셀룰로즈 유도체 (예를 들면, 카르복시메틸셀룰로스의 나트륨염), 불소 고무 (예를 들면, 플루오로화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체) 또는 불소 수지 (예를 들면, 폴리플루오로화비닐리덴 및 폴리테트라플루오로에틸렌)를 들 수 있다.

또한, 결합제의 양에 관해서는 결합제의 절연성 물질 입자에 대한 체적비가 $1/500$ 내지 $5/30$ 이 되는 양을 사용하는 것이 바람직하고, $1/500$ 내지 $1/2$ 가 되는 양을 사용하는 것이 바람직하며, $1/500$ 내지 $1/5$ 가 되는 양을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

또한, 본 발명에서 다공성 격리판은 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있는 것이 바람직하다.

종래의 전지에서 격리판으로서 사용되고 있는 수지 필름으로 만들어진 미세 다공막은 단일체로 취급할 필요성 때문에 기계적 강도를 갖게 하기 위하여 25 μm 보다 얇게 하기는 곤란하였다. 그러나, 본 발명에서 상기의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성된 격리판을 사용하는 경우에는 격리판을 단일체로 취급할 필요가 없기 때문에 상당히 얇게 할 수가 있으며, 이 때문에 전지의 단위 체적당 수용 가능한 활성 물질의 양을 늘릴 수가 있을 뿐만 아니라, 내부 저항을 감소시킬 수 있기 때문에 과전압이 감소되고, 입출력 특성을 현저히 향상시킬 수가 있다.

상기 다공성 격리판의 공극률은 건조 상태에서 10 % 이상인 것이 바람직하고, 20 % 이상인 것이 보다 바람직하며 40 % 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 공극률이 높을수록 이온 전도성이 향상되기 때문에 바람직하며, 특히 격리판의 두께가 작은 경우에 공극률이 너무 높으면 양극과 음극과의 단락을 방지하기가 곤란해지기 때문에 실용적으로는 90 % 이하인 것이 바람직하다.

상기 공극률의 측정은 격리판을 단일체로 할 수가 있으면, 수은 공극계로서 수행할 수 있는데, 격리판이 전극과 일체화되어 단립할 수 없는 경우에는 이하의 방법으로 공극률을 구할 수가 있다. 즉 격리판의 구멍에 수지 용액을 함침시켜 고화시킨 후, SEM (주사 전자 현미경)을 사용하여 격리판의 단면 사진을 얻고, 이것을 분석하여 전체 단면 면적 중의 수지 함침 부분의 면적 비율 (%)을 측정한다. 격리판의 상기 단면과는 다른 10 군데 이상의 단면에 대하여 상기와 같은 측정을 하고, 얻어진 값의 평균치를 공극률로 한다.

또한, 상기 격리판은 그 입자 집합체의 공극 이외의 요인에 기인하는 이온 전도성을 갖고 있어도 좋다.

그와 같은 격리판을 얻는 방법으로서의 절연성 물질 입자로서 다공질인 재료를 사용하는 방법, 절연성 물질 입자로서 골격 구조 내에 분자가 출입할 수 있는 간극을 갖는 재료 (예를 들면, 제올라이트)를 사용하는 방법, 절연성 물질 입자 및 (또는) 이것과 혼합시키는 물질로서 전해액에 팽윤되는 재료 (예를 들면, 폴리마크로로니트릴, 폴리메틸 메타크릴레이트 및 폴리플루오르화비닐리덴 등)를 사용하는 방법, 절연성 물질 입자 및 (또는) 이것들과 혼합시키는 물질로서 고체에 전해액을 함침시킨 후 용매만을 증발시켜 얻어지는 재료 (예를 들면, 폴리메틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리포스파젠 등의 알칼리 금속염의 복합체)를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

본 발명의 상기 8, 9 및 10항의 양태에서, 본 발명의 전지는 각각 다른 절연성 물질로 구성되는 입자 집합체로 이루어지는 격리판, 다른 입자 집합체로 각각 구성되는 적어도 2개의 층으로 이루어지는 격리판 및 무기 절연성 물질 입자 집합체층으로 구성되는 제1 격리판을 및 유기 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지는 제2 격리판층으로 구성되는 격리판이 사용된다. 여기서 '다른'이란 용어는 화학적 조성이 다르다는 것, 화학적 조성이 같아도 용점 등의 성질이 다르다는 것을 의미한다. 상기의 양태를 사용함으로써 격리판에 휴즈 기능을 갖게 할 수가 있다. 예를 들면 상기 10항의 양태에 따라 높은 용점 (예를 들면, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상)을 갖는 무기 산화물의 입자와 낮은 용점 (예를 들면, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하)을 갖는 수지 입자를 혼합하여 입자 집합체층을 형성했을 경우, 또한, 예를 들면 상기 10항의 양태에서 양극 활성 물질층 표면에는 높은 용점 (예를 들면 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상)을 갖는 무기 산화물의 입자 집합체층을 형성하고, 음극 활성 물질층 표면에는 낮은 용점 (예를 들면 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하)을 갖는 수지의 입자 집합체층을 형성했을 경우에는 전지가 고온 상태에 빠졌을 때 수지 입자만이 용융되어 공극을 막고 전류를 차단하는 휴즈 기능을 발휘하여 안전성을 확보할 수가 있다.

본 발명의 전지는 예를 들면, 이산화망간-리튬 전지 또는 플루오르화흑연-리튬 전지 등의 일차 전지이며도 좋으며, 예를 들면 납축전지, 니켈-카드뮴 전지 또는 니켈-수소 전지 등의 수계 전해액을 사용한 이차 전지 또는 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 전해액을 사용한 이차 전지이며도 좋다.

본 발명의 케이싱으로서의 알루미늄, SUS, 철, 니켈, 도금한 철 등의 캔, 또는 라미네이트, 수지 필름으로 형성된 것을 들 수가 있다.

본 발명의 전지가 일차 전지인 경우에는 양극, 음극 및 전해질에는 공지된 것을 사용할 수가 있다. 예를 들면, 본 발명의 전지가 이산화 망간-리튬 전지인 경우에는 양극에 이산화 망간, 음극에 리튬 금속, 전해질로서 유기 용매에 리튬염을 용해시킨 것을 사용할 수가 있다. 본 발명의 전지가 플루오르화흑연-리튬 전지인 경우에는 양극에 플루오르화흑연, 음극 및 전해질로서는 상기의 이산화 망간-리튬 전지와 같은 것을 사용할 수가 있다.

본 발명의 전지가 이차 전지인 경우에도 양극, 음극 및 전해질에는 공지된 것을 사용할 수가 있다. 예를 들면, 본 발명의 전지가 납 축전지인 경우에는 양극 활성 물질에 PbO_2 , 음극 활성 물질에 Pb , 전해액에는 H_2SO_4 수용액을 사용할 수가 있다. 본 발명의 전지가 니켈-카드뮴 전지인 경우는 양극 활성 물질에 NiOOH , 음극 활성 물질에 Cd , 전해액에는 KOH 를 주체로 하여 LiOH 또는 NaOH 를 첨가한 수용액을 사용할 수가 있다. 또한, 본 발명의 전지가 니켈-수소 전지인 경우는 음극 활성 물질에 수소 (수소 흡장 합금)를 사용할 수 있으며, 양극 활성 물질 및 전해액에는 니켈-카드뮴 전지와 같은 것을 사용할 수가 있다.

또한, 본 발명의 전지가 리튬 이온 이차 전지인 경우의 양극 활성 물질, 음극 활성 물질 및 전해질에 대해서는 하기에 상술하겠다. 또한 양극용 집전체 호일로서는 예를 들면 알루미늄, 티탄 및 스테인레스강 등의 금속 호일을 사용할 수 있으며, 알루미늄 호일을 사용하는 것이 바람직하다. 음극용 집전체 호일로서는 예를 들면 동, 니켈 및 스테인레스강 등의 금속 호일을 사용할 수 있으며 구리 호일을 사용하는 것이 바람직하다.

리튬 이온 이차 전지인 경우의 양극 활성 물질로서는 Li 와 Co , Ni , Mn , Fe 등의 전이 금속과의 복합 금속 산화물 또는 Ni 와 전이 금속과 비전이 금속의 복합 금속 산화물을 사용할 수가 있다. 예를 들면 총상 구조를 가지며 전기 화학적으로 리튬 이온이 삽입, 제거될 수 있는 리튬 복합 금속 산화물 등을 들 수가 있다. 리튬 복합 금속 산화물의 구체예로서는 일본 특허 공개공보 제80-13613호 (미국 특허 제4357215호에 상응)에 개시되어 있는 LiCoO_2 , 일본 특허 공개공보 제91-49155호에 개시되어 있는 $\text{LiNiCo}_{1-x}\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$) 및 LiMn_2O_4 (단, $0 \leq x \leq 1$) 등을 들 수가 있다.

이러한 화합물을 얻기 위해서는 수산화리튬, 산화리튬, 탄산리튬, 질산리튬 등의 리튬 화합물과 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염, 금속 질산염 등과 또한 만약 바람직하다면 다른 금속 화합물과의 조성 반응에 의해 용이하게 얻을 수가 있다.

또, 리튬 이온 이차 전지의 음극 활성 물질로서는 코크스, 흑연, 비정질 탄소 등의 탄소질 재료를 사용할 수가 있으며, 그 형상으로는 파쇄상, 인편상, 구상 중 어느 형상이어도 좋다. 상기 탄소질 재료는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 일본 특허 공개공보 제83-35881호 (미국 특허 제4617243호에 상응)에 기재된 고표면적 탄소 재료, 흑연, 일본 특허 공개공보 제83-209864호에 기재된 페놀계 수지 등의 조성 탄화물 또한 일본 특허 공개공보 제86-111907호 (미국 특허 제 4725422호에 상응)에 기재된 흑합 다환 탄화수소 화합물의 조성 탄화물 등을 들 수가 있다.

또 리튬 이온 이차 전지의 비수계 전해액으로서 특별히 한정되지 않지만 예를 들면 LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{Li}$, LiPF_6 , LiI , LiAlCl_4 , NaClO_4 , NaBF_4 , NaI , $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$, $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$, KPF_6 등의 전해질을 유기 용매에 용해하여 유기 전해액으로서 사용할 수가 있다. 유기 전해액 중의 전해질 농도는 약 0.1 내지 2.5 mol/l 인 것이 바람직하다.

사용되는 유기 용매로서는, 예를 들면 에테르류, 케톤류, 락톤류, 니트릴류, 아민류, 아미드류, 황 화합물, 염소화 탄화수소류, 에스테르류, 카르보네이트류, 니트로 화합물, 인산 에스테르계 화합물, 술포라네 화합물 등을 사용할 수가 있는데, 이들 중에서도 에테르류, 케톤류, 니트릴류, 염소화 탄화수소류, 카르보네이트류, 술포라네 화합물이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 환상 카르보네이트류이다. 이들의 대표 예로서는 테트라하드로푸란, 2-메틸테트라하드로푸란, 1,4-디옥산, 아시솔, 모노글라임, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 4-메틸-2-펜타논, 부티로니트릴, 말레로니트릴, 벤조니트릴, 1,2-디클로로에탄, γ -부티로락톤, 디메톡시에탄, 메틸 포름에이트, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 메틸 에틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 디에틸 포름아미드, 디메틸술폭스이드, 디메틸디옥스포라미드, 술포란, 3-메틸술포란, 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트 및 이들의 혼합 용매 등을 들 수가 있는데 반드시 이들에 한정되는 것은 아니다.

상기의 리튬 이온 이차 전지와 같은 비수계 전해질을 사용하는 전지는 비수계 전해질이 이온 전도성이 떨어지기 때문에 양극과 음극간의 이온 전도성의 효율을 향상시키기 위하여, 종래는 일반적으로 도 1A에 나타내는 바와 같은 양극 집전체 호일 (11a)의 양면에 양극 활성 물질층 (11b)과 음극 활성 물질층 (12b)로 도포되어 있는 양극 (11)과 음극 집전체 호일 (12a)의 양면에 음극 활성 물질층 (12b) 사이에 배치된 수지 필름으로 만들어진 격리판 (13)으로 이루어지는 단위 전지층이 다수 적층 또는 권회되어 있는 구조를 갖는다. 상기의 수지 필름으로 만들어진 격리판 (13)은 단일체로 취급할 필요성에서 기계적 강도를 갖게 하기 위해서 25 μm 보다 얇게 하기는 곤란하며, 그 때문에 전지의 단위 체적당 수용 가능한 활성 물질의 양이 제한되어 버리는 결점이 있었다. 상기와 같은 구조를 갖는 전지에 수지 필름으로 만들어진 격리판 (13) 대신에 본 발명에서 사용하는 상기의 다공성 격리판을 사용하면 전지의 단위 체적당 수용 가능한 활성 물질의 양 및 양극과 음극간의 이온 전도성의 효율이 비약적으로 향상된 고성능의 전지를 얻을 수가 있다. 또한 종래 상기와 같은 구조를 갖는 전지에서는 전지 구성 부재 중에서 비교적 고가인 수지 필름으로 만들어진 격리판을 대량으로 사용하기 때문에 전지 제조 비용이 높아진다는 문제가 있었다. 그러나 본 발명에서 사용하는 격리판은 매우 값이 싸게 얻을 수 있기 때문에 상기와 같은 고성능의 전지를 값싸게 제조할 수가 있다.

본 발명에서 사용하는 격리판의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 도 2에 참조하여 설명하는 이하의 방법으로 제조할 수가 있다. 집전체 호일 (11a) 상에 양극 활성 물질층 (11b)을 종래부터 공지된 방법으로 형성하여 양극 (11)을 얻고, 양극 활성 물질층 (11b)의 표면에 절연성 물질 입자 집합체층을 형성함으로써 격리판 (13A)을 얻을 수가 있다. 구체적으로는 절연성 물질 입자로 양극 활성 물질층 (11b) 표면을 균일하게 덮은 후 롤 프레스로 압착시키거나, 절연성 물질 입자와 결합제의 혼합물을 분산 매질로 분산시킨 분산액을 양극 활성 물질층 (11b) 표면에 소정의 두께로 균일하게 도포한 후, 가열하고 분산매를 증발시켜 제거함으로써 절연성 물질 입자 집합체층을 양극 활성 물질 층 상에 형성함으로써 격리판 (13A)을 얻을 수가 있다. 상기의 분산액을 사용하는 방법의 경우, 사용하는 분산매는 절연성 물질 입자를 용해하지 않고, 결합제를 용해하여 적당한 온도로 가열함으로써 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 에틸 아세테이트, 에틸렌 클리콜 모노에틸 에테르 (2-에톡시에탄올), 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸술폭스이드 (DMSO), 테트라하드로푸란 (THF) 및 물 등을 사용할 수가 있다. 또 가열에 의한 분산매의 제거는 절연성 물질 입자가 변형 또는 용해되지 않을 정도의 온도, 시간으로 행하면 좋고, 일반적으로는 50 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 내지 30분 행한다. 또 분산액 중의 고형분 (절연성 물질 입자) 농도는 특별히 한정되지 않지만 40 내지 60 중량%의 범위인 것이 바람직하다.

이와 같은 방법을 사용함으로써 각 절연성 물질 입자는 격리판 형성 전후에 형상 등이 변화되지 않고, 예를 들면 입자에 열을 가해 입자 끼리를 용착시키는 (소결) 방법과는 기본적으로 상이하며, 본 발명에서는 입자 집합체 중의 입자는 입자 끼리가 용착되거나 화학 결합을 형성하고 있지 않으며 각 입자는 어디까지나 원형을 유지하고 있다.

도 2에 나타내는 바와 같은 단위 전지층을 사용하여 본 발명의 전지를 작성할 때에는 예를 들면 이 단위 전지층을 그 음극측이 외측이 되도록 권회하거나 복수의 단위 전지층을 격리판 (13A)을 통하여 양극 (11)과 음극 (12)가 대향되도록 적층함으로써 격리판 (13A)이 양극 (11)과 음극 (12) 사이에 격리판 (13A)의 양쪽 표면이 양극 활성 물질층 (11b) 및 음극 활성 물질층 (12b)에 각각 면하도록 배치할 수가 있다.

도 2에 나타내는 격리판 (13A)와 같이, 전극 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성된 격리판은 이미 기술한 바와 같이, 단일체로 취급할 필요가 없기 때문에 절연성 물질 입자의 입경에 따라 소정의 공극률을 확보할 수 있으며 양극과 음극의 활성 물질간에 단락이 생기지 않는 범위에서 얇게 할 수가 있다. 예를 들면, 절연성 물질 입자로서 평균 입경 1 μm 이하의 것을 사용하면 격리판(13A)의 두께를 5 내지 10 μm 로 하고, 공극률을 60 % 정도로 할 수가 있다.

또한 이와 같은 격리판 (13A)는 입자와 결합체에 의해 결합된 입자로 이루어지기 때문에, 가요성이 높으므로 전극 활성 물질 표면에 일체화된 형태로 적집 형성되어 있으므로 격리판이 전극상에서 벗어나지 않아 전지 생산 공정에서 매우 유리하다. 이와 같이 높은 가요성은 예를 들면 입자를 소결하여 격리판을 형성했을 경우에는 얻기 어려운 것이다.

이어서, 본 발명 전지의 구체적 구성을 설명하기 위하여 도 2 내지 도 6을 참조하여 각종 실시 양태를 설명한다.

상기한 도 2에서는 양극 집전체 호일 (11a) 양측의 2개의 양극 활성 물질층 (11b), (11b)의 양쪽 표면에 격리판 (13A)을 일체화시켜 형성하였으나, 도 3에 나타내는 바와 같이 음극 집전체 호일 (12a) 양측의 두 개의 음극 활성 물질층 (12b), (12b)의 양쪽 표면에 격리판 (13B)을 일체화시켜 변형하여도 좋다.

또한, 도 4에 나타내는 바와 같이 양극 (11)의 한쪽 활성 물질층 (11b) 표면에 일체화시켜 격리판 (13A)을 형성하고, 음극 (12)의 한쪽에 활성 물질층 (12b) 표면에 일체화시켜 격리판 (13B)을 형성시키며, 격리판 (13A)을 개재하고 양극 활성 물질층 (11b)과 음극 활성 물질층 (12b)를 대향시켜 단위 전지층 (1)을 형성하여도 좋다.

또한 도 5에 나타내는 바와 같이 양극 (11)의 양쪽 두개의 활성 물질층 (11b), (11b)의 양쪽 표면에 일체화시켜 격리판 (13A), (13A)을 각각 형성하며, 음극 (12) 양측의 두 개의 활성 물질층 (12b), (12b)의 양쪽 표면에 일체화시켜 격리판 (13B), (13B)을 각각 형성하고, 이러한 격리판 (13B), (13B)의 양자를 통하여 양극 활성 물질층 (11b)와 음극 활성 물질층 (12b)를 대향시켜 전지층 (1)을 형성하여도 좋다. 이때, 양극 (11)의 양쪽 활성 물질층 (11b), (11b)의 양쪽 표면에 각각 형성된 격리판 (13A), (13A)는 동일하거나 상이하더라도 좋으며, 음극 (12)의 양쪽 활성 물질층 (12b), (12b)의 양쪽 표면에 각각 형성된 격리판 (13B), (13B)는 동일하거나 상이하더라도 좋다. 또한, 도 5에 나타내는 바와 같은 구조를 갖는 단위 전지층을 사용한 전지에서는 격리판 (13A), (13B) 중 어느 하나에 핀홀 (격리판의 대략 두께 방향으로 관통하는 구멍)이 발생했을 경우에도 두 개의 격리판 (13A), (13B)가 중첩됨으로써 핀홀 기리가 겹쳐지는 확률이 거의 없어지기 때문에 서로 대향되는 양극 활성 물질층 (11a)와 음극 활성 물질층 (11b)의 단락을 방지할 수가 있다.

또한, 본 발명에서는 격리판이 도 6에 나타내는 격리판 (13C)와 같이 양극 활성 물질층 (11b)의 표면 및 음극 활성 물질층 (12b)의 표면의 양쪽에 일체화된 형태로 형성되어 있어도 좋다. 이 격리판 (13C)의 제법으로서서는 절연성 물질 입자와 결합체의 혼합물을 분산매로 분산시킨 분산액을 한쪽 전극의 활성 물질층 표면에 도포한 후, 그 표면 상에 곧바로 다른쪽 전극을 양쪽 전극 활성 물질층이 상기의 분산액을 통하여 대향하도록 중첩한 후, 가열하여 분산매를 증발시킴으로써 양쪽 전극을 맞추는 방법, 또한 적어도 한쪽 전극의 활성 물질층 표면에 상기의 분산액 도포 후, 건조시켜 격리판층을 형성한 후 다른쪽의 전극을 양쪽 전극의 활성 물질층이 이 격리판층을 통하여 대향하도록 중첩한 후, 결합체가 용융될 정도의 온도에서 한 프레스하여 맞붙이는 방법, 또는 적어도 한쪽 전극의 활성 물질층 표면에 상기의 분산액을 도포 후, 건조시켜 격리판층을 형성한 후, 격리판층 상에 결합체를 용해하는 용매를 도포하고, 다른쪽 전극을 양극의 활성 물질층이 이 격리판층을 통하여 대향하도록 중첩한 후, 프레스 및 건조하여 맞붙이는 방법 등을 들 수가 있다.

또한, 본 발명의 전지에서는 양극, 음극 및 격리판으로 이루어지는 단위 전지층은 도 2 내지 도 6에 나타내는 바와 같이 복수의 양극 활성 물질층 및 복수의 음극 활성 물질층으로 이루어지는 구조의 단위 전지층이어도 좋으며, 실시예에서 참조하는 도 7a 내지 7c에 나타내는 바와 같은 하나의 양극 활성 물질층과 음극 활성 물질층으로 이루어지는 구조의 단위 전지층이어도 좋으며 그러한 것들이 적층되거나 권회된 구조이어도 좋다.

또한 본 발명 전지의 제조 방법에 관해서는 특별히 한정은 없으나, 그 바람직한 하나의 방법으로서 다음 방법을 들 수가 있다.

- (1) 양극 활성 물질층을 포함하는 양극 및 음극 활성 물질층을 포함하는 음극을 각각 제공하고,
- (2) 절연성 물질 입자와 상기 입자를 위한 결합체와의 혼합물을 분산매로 분산시킨 분산액을 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 도포하고,
- (3) 상기 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 도포한 분산액의 분산매를 증발시킴으로써 제거하며, 상기 입자 기리가 결합체에 의해 결합되어 있는 상기 입자의 집합체층을 형성하고, 이에 따라 상기 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 일체화되며 그 절연성 물질 입자 집합체층 중에 3차원 그물망 음극 구조를 갖고 있는 다공성 격리판을 형성하고,
- (4) 이와 같이 하여 얻어진 적어도 어느 한 쪽의 활성 물질층 표면에 상기 다공성 격리판을 형성시킨 상기 양극 및 음극을 케이싱내에 수용하고, 그때, 상기 다공성 격리판을 사이에 두고 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층을 대향시키며, 케이싱내의 전해질과 함께 작동 가능해지도록 배치하는 것을 특징으로 하는 전지의 제조 방법.

실시예

<발명을 실시하기 위한 최선의 형태>

이하, 다음 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 전혀 제한받지 않는다.

<실시예 1>

도 7a에 나타내는 바와 같은 구조를 갖는 시험용 소형 셀에 의해 본 발명의 전지 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

시트상의 전극을 이하와 같이 하여 제조하였다.

양극: 양극 활성 물질로서 LiCoO_2 , 충전제로서 박판상 흑연 및 아세틸렌 블랙 및 결합제로서 불소 고무 [플루오르화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌과 테트라플루오로에틸렌의 공중합체; 상품명 밀라프론, 일본 아사히 가세이 고교(주) 제품]를 LiCoO_2 : 박판상 흑연 : 아세틸렌 블랙 : 불소 고무 = 100:2.5:2.5:1.96의 중량비로 에틸 아세테이트와 에틸 셀로솔브의 체적비 1:3의 혼합 용매 중에서 혼합하여 슬러리를 얻고, 이것을 두께 15 μm 의 알루미늄 호일 (11a) (집전체 호일)의 한쪽면에 도포후 건조하고 롤러를 통과 프레스를 하여 두께 88 μm 의 양극 활성 물질층을 형성함으로써 제조하였다.

음극: 음극 활성 물질로서 니콜 코크스, 분산제로서 카르복시메틸 셀룰로즈, 결합제로서 라텍스 (스티렌-부타디엔 공중합체 라텍스)를 니콜 코크스 : 카르복시메틸 셀룰로즈 : 라텍스 = 100:0.8:2.0의 중량비로 정제수 중에서 혼합하여 슬러리를 얻고, 이것을 두께 18 μm 의 구리 호일 (12a) (집전체 호일)의 단면에 도포한 후 건조하고, 롤러를 통과 프레스를 하여 두께 124 μm 의 음극 활성 물질층을 형성함으로써 제조하였다.

이어서, 절연체 입자 집합체의 사용 재료 및 그 제조 방법은 이하에 나타내는 바와 같다.

[사용 재료]

절연성 물질 입자: 평균 입경 0.5 μm 의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

결합제: 불소 고무 [상품명 밀라프론, 아사히 가세이 고교(주) 제품]

용매: 에틸 아세테이트와 에틸 셀로솔브의 체적비 1:3의 혼합 용매

상기의 밀라프론을 에틸 아세테이트와 에틸 셀로솔브의 혼합 용매에 용해시켜 4.3 wt%의 밀라프론 용액을 조정하고, 이 밀라프론 용액에 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분체를 혼합하여 고형분 45.3 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 양극의 활성 물질상에 소정의 두께로 균일하게 도포한 후, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 속에서 15분간 건조함으로써, 고정된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 집합체로 이루어지는 격리판 (13A)를 얻었다. 이 격리판 (13A)의 공극률은 52 %였다. 이 공극률은 상기과 같은 격리판을 알루미늄 호일 접시 위에 형성시킨 후, 알루미늄 호일 접시에서 벗겨내어 (주) 일본 시마즈 세이사꾸쇼 제품의 수은 공극계로 측정하였다.

상기의 격리판 (13A)가 고정된 양극 (11)을 1.5 cm \times 1.0 cm의 크기로 가공하였다. 음극 (12)에 대해서는 1.55 cm \times 1.05 cm의 크기가 되도록 가공하였다.

이어서, 상기 양극과 음극을 격리판 (13A)를 통하여 대향시켜 배치하고, 도 7a에 나타내는 구조를 갖는 샘플을 제조하였다 (실시예 1-A). 이 때의 격리판의 두께는 25 μm 였다.

또한 음극 활성 물질 상에도 격리판 (13A)를 실시한 것 이외는 상기 (실시예 1-A)와 마찬가지로 하여 도 7b에 나타내는 구조를 갖는 샘플을 제조하였다 (실시예 1-B). 이 때의 격리판 (13A)의 두께는 양극측과 음극측을 합하여 50 μm 였다. 이것들을 프로판렌 카르보네이트 (PC), 에틸렌 카르보네이트 (EC) 및 γ -부티로락톤 (γ -BL)의 체적비 1:1:2의 혼합 용매에 LiBF_4 를 1.0 mol/l 용해시킨 전해액 중에서 하기의 조건으로 충전 및 방전시켰다.

[충전 및 방전 조건]

온도: 25 $^{\circ}\text{C}$

제1 사이클

충전: 1.0 mA/cm 2 로 8시간 충전하고, 전압을 4.2 V로 하였다.

방전: 1.0 mA/cm 2 (1/3C 상당)에서 전압이 2.7 V가 될 때까지 방전을 수행하였다.

제2 내지 15 사이클

충전: 1.0 mA/cm 2 로 6시간 충전하고, 전압을 4.2 V로 하였다.

방전: 1.0 mA/cm 2 (1/3C 상당)에서 전압이 2.7 V가 될 때까지 방전을 수행하였다.

제16 및 17 사이클

충전: 제2 내지 15 사이클과 같음.

방전: 3.0 mA/cm 2 (1.0C 상당)에서 전압이 2.7 V가 될 때까지 방전을 수행하였다.

제18 사이클

충전: 제2 내지 15 사이클과 같음.

방전: 제2 내지 15 사이클과 같음.

제19 사이클

충전: 제2 내지 15 사이클과 같음.

방전: 6.0 mA/cm 2 (2.0C 상당)에서 전압이 2.7 V가 될 때까지 방전을 수행하였다.

각각의 사이클에 관하여 15 사이클째와 16사이클째의 방전 용량 변화율 및 18 사이클째와 19 사이클째의 방전 용량 변화율을 구하였다. 결과를 하기 표 10에 나타냈다.

<비교예 1>

실시에 1과 실질적으로 같은 방법으로 작성한 양극과 음극을 각각 1.5 cm×1.0 cm, 1.55 cm×1.05 cm가 되도록 가공하고, 두께 25 μ m 및 공극률 48 %의 폴리에틸렌 (PE) 미세 다공막으로 이루어지는 격리판을 사용하여 작성한 도 18에 나타내는 구조를 갖는 샘플을 제조하였다 (비교예 1-A). 또한 두께 34 μ m 및 공극률 63 %의 폴리에틸렌 미세 다공막으로 이루어지는 격리판을 사용한 것 이외는 상기 샘플과 마찬가지로 하여 샘플을 제조하였다 (비교예 1-B). 또한 PE 미세 다공막의 공극률은 공극 용적/다공막 용적 × 100 (단, 공극 용적=합수 중량-건조 중량)으로 구하였다. 실시예 1과 이 전해액 중 그리고 이 충전 및 방전 조건에 의해 충전 및 방전시켰다. 15 사이클째와 16사이클째의 방전 용량 변화율 및 18 사이클째와 19 사이클째의 방전 용량 변화율을 구하였다. 결과를 하기 표 10에 나타냈다.

[표 1]

	15사이클째 1/3C 방전 용 량 E ₁₅ mAh	16사이클째 1.0C 방전 용 량 E ₁₆ mAh	15→16사이클 용량 변화율 %	18사이클째 1/3C 방전 용 량 E ₁₈ mAh	19사이클째 2.0C 방전 용 량 E ₁₉ mAh	18→19사이클 용량 변화율 %
실시에 1-A	4.326	4.017	-7.1	4.311	2.354	-45.4
실시에 1-B	4.342	4.076	-6.1	4.303	1.553	-63.9
비교예 1-A	4.350	3.959	-9.0	4.337	1.341	-69.1
비교예 1-B	4.383	4.058	-7.4	4.364	1.502	-65.6
n사이클째→(n-1)사이클째의 용량 변화율%: [E _n -E _{n-1}] / E _{n-1} × 100						

이 표에 나타내는 바와 같이, 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 1-A와 비교예 1-A를 비교한 경우, 방전의 전류 밀도를 1/3C에서 2.0C로 변화시킨 18→19 사이클의 방전 용량 변화율은 실시예 1이 현저히 작아 졌다. 이것은 본 발명에서의 절연성 물질 입자의 집합체로 이루어지는 격리판과 종래의 폴리에틸렌제 미세 다공막으로 이루어지는 격리판에서 격리판 내의 공극의 크기 또는 분포 상태가 다른 것에 기인하여, 본 발명의 격리판 내의 이온 전도성이 향상되어 높은 전류 밀도에서의 방전 특성이 향상된 것이라고 추정 된다. 이것은 비교예 1-A 및 1-B보다도 격리판의 막 두께가 훨씬 두꺼운 실시예 1-B가 전자의 2가지 예 와 동등 이상의 방전 특성을 나타내고 있는 것으로부터도 뒷받침된다.

또 실시예 1-A와 비교예 1-B를 비교했을 경우, 방전의 전류 밀도를 1/3C에서 2.0C로 변화시킨 18→19 사이클의 방전 용량 변화율은 격리판의 공극률은 낮지만 막 두께가 얇은 실시예 1-A가 현저히 작아졌다. 이것은 본 발명의 격리판에서 공극률은 낮아도 막 두께가 얇아짐으로써 격리판 내의 이온 전도성이 향상 되어 높은 전류 밀도에서의 방전 특성이 향상된 것이라고 추정된다.

<실시예 2>

실시에 1과 마찬가지로, 실험용의 소형 셀에 의해 본 발명의 전지의 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

우선, 전극은 시트상에서 하기의 것을 준비하였다.

양극: LiCoO₂를 양극 활성 물질로, 박판상 흑연 및 아세틸렌 블랙을 충전제로, 불소 고무를 결합제로 하고, LiCoO₂ : 박판상 흑연 : 아세틸렌 블랙 : 불소 고무 = 100:2.5:2.5:1.96의 중량비로 아세트산 에틸 과 에틸 셀로솔브의 체적비 1:3의 혼합 용매 중에서 혼합하여 페이스트로 하고, 두께 15 μ m의 알루미늄 호일 (집전체 호일) 상에 도포 후 건조하고, 프레스하여 두께 87 μ m의 양극 활성 물질층을 형성한 것.

음극: 메조상 피치 탄소 섬유 흑연 및 박판상 흑연을 음극 활성 물질, 카르복시메틸 셀룰로스를 분산제, 라텍스를 결합제로 하여, 메조상 탄소 섬유 흑연 : 박판상 흑연 : 카르복시메틸 셀룰로스 : 라텍스 = 90:10:1.4:1.8의 중량비로 정제수 중에서 혼합하여 페이스트로 하고, 두께 12 μ m의 구리 호일 (집전체 호 일) 상에 도포 후 건조하고 프레스하여 두께 81 μ m의 음극 활성 물질층을 형성한 것.

이어서, 절연성 물질 입자 집합체의 사용 재료 및 그 제조 방법은 이하에 나타내는 바와 같다.

[사용 재료]

절연성 물질 입자: 평균 입경 1.0 μ m의 α -Al₂O₃

결합제: 폴리플루오로하비닐리덴 (PVDF)

KF #1100 (구레하 가가꾸 고교(주) 제품)

용매: 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP)

상기의 α -Al₂O₃ 분체와 PVDF 분체를 중량비 100:5로 분체 상태인 채 혼합하고, 여기에 NMP를 첨가하고 다 시 혼합하여 고형분 56.8 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 시트 상에 소정의 두께로 균일하게 도포한 후, 120 °C 의 오븐 속에서 15분간 건조하여 전극상에 α -Al₂O₃ 입자 집합체를 고정하여 격리판으로 하였다. 이 격리 판의 공극률은 52 %였다. 이 공극률은 상기 격리판을 단독으로 형성시켜 (주)시마쯔 세미사쿠쇼 제품의 수는 공극계로 측정하였다.

상기의 시트를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 집합체 도포 부분이 양극에 대해서는 $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 의 면적, 음극에 대해서는 $1.55\text{ cm} \times 1.05\text{ cm}$ 크기가 되도록 가공하고, 도포 부분을 대향시켜서 도 7b와 같은 샘플을 제조하였다. 이 때의 격리판 두께는 양극측과 음극측을 합하여 $25\text{ }\mu\text{m}$ 인 것(실시예 2-A)과 $10\text{ }\mu\text{m}$ (실시예 2-B)의 것을 준비하였다.

또 상기 슬러리를 양극 상에 도포한 후, 곧바로 음극 활성 물질층이 대향하도록 중첩한 후, 가열하여 용매를 증발시키고 맞붙였다. 이것을 $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 의 면적이 되도록 가공하여 도 7c와 같은 샘플을 제조하였다(실시예 2-C). 이 때의 격리판의 두께는 $25\text{ }\mu\text{m}$ 였다.

이것들을 에틸렌 카르보네이트(EC)와 디에틸 카르보네이트(DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에 LiPF_6 을 1.0 mol/l 용해시킨 전해액 중에서 하기의 조건으로 충전 및 방전시켰다.

비교예 2로서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 집합체를 형성시키지 않은 실시예 2-A 및 2-B와 같은 양극과 음극을 각각 $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$, $1.55 \times 1.05\text{ cm}$ 의 면적이 되도록 가공하고, 폴리에틸렌(PE) 미세 다공막으로 이루어지는 두께 $25\text{ }\mu\text{m}$ 의 격리판(공극률 36 %)을 사이에 두고 양쪽극을 대향시켜 도 1b와 같은 샘플을 제조하여 실시예 2와 동일한 전해액 중 그리고 이 충전 및 방전 조건에 의해 충전 및 방전시켰다.

또한 PE 미세 다공막의 공극률은 공극 용적/다공막 용적 $\times 100$ (단, 공극 용적=합수 중량-건조 중량)으로 구했다.

[충전 및 방전 조건]

온도: $25\text{ }^\circ\text{C}$

제1 내지 10 사이클

충전: 1.0 mA/cm^2 로 6시간 충전하고, 전압을 4.2 V 로 하였다.

방전: 1.0 mA/cm^2 ($1/3\text{C}$ 상당)에서 전압이 2.7 V 가 될 때까지 방전을 수행하였다.

제11 사이클

충전: 1 내지 10 사이클과 같음.

방전: 3.0 mA/cm^2 (1.0C 상당)에서 전압이 2.7 V 가 될 때까지 방전을 수행하였다.

제12 사이클

충전: 제1 내지 10 사이클과 같음.

방전: 제1 내지 10 사이클과 같음.

제13 사이클

충전: 제1 내지 10 사이클과 같음.

방전: 6.0 mA/cm^2 (2.0C 상당)에서 전압이 2.7 V 가 될 때까지 방전을 수행하였다.

실시예 2-A, 2-B, 2-C 및 비교예 2에서의 10 사이클째와 11사이클째의 방전 용량 변화를 및 12 사이클째와 13 사이클째의 방전 용량 변화율은 하기의 표 2에 나타내는 결과가 되었다.

[표 2]

	10사이클째 1/3C 방전 용 량 E_{10} mAh	11사이클째 1.0C 방전 용 량 E_{11} mAh	10→11사이클 용량 변화율 %	12사이클째 1/3C 방전 용 량 E_{12} mAh	1사이클째 2.0C 방전 용 량 E_0 mAh	12→13사이클 용량 변화율 %
실시예 2-A	5.027	4.944	-1.7	5.002	4.695	-6.1
실시예 2-B	5.031	4.977	-1.1	5.005	4.821	-3.7
실시예 2-C	5.011	4.933	-1.6	4.998	4.655	-6.9
비교예 2	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5
n 사이클째→ $(n-1)$ 사이클째의 용량 변화율%: $[(E_n - E_{n-1})/E_{n-1}] \times 100$						

이 표에 나타내는 바와 같이, 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 2A와 비교예 2를 비교한 경우, 방전의 전류 밀도를 $1/3\text{C}$ 에서 2.0C 로 변화시킨 12→13 사이클의 방전 용량 변화율은 실시예 2가 현저히 작아졌다. 이것은 본 발명에서의 절연성 물질 입자의 집합체로 이루어지는 격리판과, 종래의 폴리에틸렌 미세 다공막으로 이루어지는 격리판에서 격리판 내의 공극의 크기 또는 분포 상태가 다른 것에 기인하여 본 발명의 격리판 내의 이온 전도성이 향상되어 높은 전류 밀도에서의 방전 특성이 향상된 것이라고 추정된다.

또 실시예 2-B에서는 격리판의 막 두께가 더욱 얇아짐으로써 더욱 방전 특성이 향상된 것이라고 추정된다.

또한 실시예 2-C에서는 격리판이 양극과 음극의 양쪽에 고정되어 있어도 같은 성능 향상을 나타낸다는 것이 증명되었다.

<실시예 3>

실시예 3으로서 실시예 2-A와 마찬가지로 실험용의 소형 셀을 제조하고, 또한 비교예 3으로서 비교예 2와 같은 실험용의 소형 셀을 제조하여 이하의 충전 및 방전 조건에서 사이클 특성 평가를 행하였다. 이 실시예에는 본 발명의 격리판이 종래보다도 이온 전도성이 우수할 뿐만 아니라, 내구성도 향상되었다는 것을 증명하기 위하여 행하였다.

[충전 및 방전 조건]

제1 사이클

충전: 1.0 mA/cm²로 6시간 충전하고, 전압을 4.2 V로 하였다.

방전: 1.0 mA/cm² (1/3C 상당)에서 전압이 2.7 V가 될 때까지 방전을 수행하였다.

제2 내지 200 사이클

충전: 3.0 mA/cm²에서 3시간 충전하고, 전압을 4.2 V로 하였다.

방전: 3.0 mA/cm²에서 전압이 2.7 V가 될 때까지 방전을 수행하였다.

2 사이클째의 방전 용량에 대한 200 사이클째의 방전 용량 유지율은 실시예 3에서는 88.8 %, 비교예 3에서는 83.8 %였다. 이 결과가 나타내는 바와 같이 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 3과 비교예 3을 비교한 경우, 방전 용량 유지율은 실시예 3이 상회하고 있다. 이것은 본 발명에서의 절연성 물질 입자의 집합체로 이루어지는 격리판은 종래의 폴리에틸렌 미세 다공막으로 이루어지는 격리판과 비교하여 내구성이 향상되었다는 것을 증명하고 있다.

<실시예 4>

실시예 1 및 2와 마찬가지로, 실험용의 소형 셀에 의해 본 발명 전지의 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

우선, 전극은 시트상으로 실시예 2 및 3과 같은 것을 준비하였다.

이어서, 절연성 물질 입자 집합체의 사용 재료 및 그 제조 방법은 이하에 나타내는 바와 같다.

[사용 재료]

절연성 물질 입자: 분자수 비 SiO₂/Al₂O₃=29의 제올라이트

결합제: 폴리클루오르화비닐리덴 (PVDF)

KF #1100 [구레하 가가꾸 고교(주) 제품]

용매: 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP)

상기의 제올라이트 분체와 PVDF 분체를 중량비 100:5로 분체 상태인 채 혼합하고, 여기에 NMP를 첨가하고 다시 혼합하여 고형분 55.0 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 전극 시트 상에 균일하게 도포한 후, 120 °C의 오븐 속에서 15분간 건조하고, 전극상에 제올라이트 입자 집합체를 고정하여 격리판으로 하였다. 이 격리판의 공극률은 50 %였다. 이 공극률은 상기 격리판을 단독으로 형성시켜 (주)시마프 세이사쿠쇼 제품의 수는 공극률로 측정하였다.

상기의 시트를 제올라이트 입자 집합체 도포 부분이 양극에 대해서는 1.5 cm×1.0 cm의 면적, 음극에 대해서는 1.55 cm×1.05 cm의 면적이 되도록 가공하고, 도포 부분을 대향시켜 도 7b와 같은 샘플을 제조하였다. 이 격리판 두께는 양극측과 음극측을 합하여 25 μm였다. 이것을 에틸렌 카르보네이트 (EC)와 디에틸 카르보네이트 (DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에 LiPF₆를 1.0 mol/l 용해시킨 전해액 중에서 하기의 조건으로 충전 및 방전시켰다 (실시예 4). 충전 및 방전 조건은 실시예 2와 같게 하였다.

비교예 4로서 실시예에서 행한 비교예 2를 인용하였다.

실시예 4 및 비교예 4의 10 사이클째와 11 사이클째의 방전 용량 변화를 및 12 사이클째와 13 사이클째의 방전 용량 변화율은 하기의 표 3에 나타내는 결과가 되었다.

[표 3]

	10사이클째 1/3C 방전 용 량 E ₁₀ mAh	11사이클째 1.0C 방전 용 량 E ₁₁ mAh	10→11사이클 용량 변화를 %	12사이클째 1/3C 방전 용 량 E ₁₂ mAh	1사이클째 2.0C 방전 용량 E ₁ mAh	12→13사이클 용량 변화를 %
실시예 4	5.040	4.960	-1.6	5.009	4.771	-4.8
비교예 4	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

이 표에 나타내는 바와 같이, 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 4와 비교예 4를 비교한 경우, 방전의 전류 밀도를 1/3C에서 2.0C로 변화시킨 12→13 사이클의 방전 용량 변화율은 실시예 4가 현저히 작아졌다. 이것은 본 발명의 격리판 중의 이온 전도성이 향상되어 높은 전류 밀도에서의 방전 특성이 향상된 것이라고 추정된다.

<실시예 5>

실시예 1, 2 및 4와 마찬가지로, 실험용의 소형 셀에 의해 본 발명 전지의 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

우선, 전극은 시트상으로 실시예 2, 3 및 4와 같은 것을 준비하였다.

이어서, 절연성 물질 입자 집합체의 사용 재료 및 그 제조 방법은 이하에 나타내는 바와 같다.

[사용 재료]

절연성 물질 입자: 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드 (아라미드)

상품명 트와론 (Twaron) [닛본 아라미드(주) 제품]

결합제: 폴리플루오르화비닐리덴 (PVDF)

KF #1100 [구레하 가가꾸 고교(주) 제품]

용매: 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP)

상기의 아라미드 분체와 PVDF 분체를 중량비 100:5로 분체 상태인 채 혼합하고, 여기에 NMP를 첨가하고 다시 혼합하여 고형분 50.0 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 전극 시트 상에 균일하게 도포한 후, 120 °C의 오븐 속에서 15분간 건조하고 전극상에 아라미드 입자 집합체를 고정하여 격리판으로 하였다. 이 격리판의 공극률은 50 %였다. 이 공극률은 상기 격리판을 단독으로 형성시켜 (주)시마프 세이사꾸쇼 제품의 수는 공극률로 측정하였다.

상기 시트를 아라미드 입자 집합체 도포 부분이 양극에 대해서는 1.5 cm×1.0 cm의 면적, 음극에 대해서는 1.55 cm×1.05 cm의 면적이 되도록 가공하고, 도포 부분을 대향시켜서 도 7b와 같은 샘플을 제조하였다.

이 격리판 두께는 양극측과 음극측을 합하여 25 μ m였다. 이것을 에틸렌 카르보네이트 (EC)와 디에틸 카르보네이트 (DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에 LiPF₆를 1.0 mol/l 용해시킨 전해액 중에서 충전 및 방전 시켰다 (실시예 5). 충전 및 방전 조건은 실시예 2 및 4와 같게 하였다.

비교예 5로서 실시예 2에서 행한 비교예 2를 인용하였다.

실시예 5 및 비교예 5에서의 10 사이클째와 11사이클째의 방전 용량 변화를 및 12 사이클째와 13 사이클째의 방전 용량 변화율은 하기의 표 4에 나타내는 결과가 되었다.

[표 4]

	10사이클째 1/3C 방전 용 량 E ₁₀ mAh	11사이클째 1.0C 방전 용 량 E ₁₁ mAh	10→11사이클 용량 변화율 %	12사이클째 1/3C 방전 용 량 E ₁₂ mAh	1사이클째 2.0C 방전 용 량 E ₁ mAh	12→13사이클 용량 변화율 %
실시예 5	5.027	4.944	-1.7	5.003	4.766	-4.7
비교예 5	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

이 표에 나타내는 바와 같이, 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 5와 비교예 5를 비교한 경우, 방전의 전류 밀도를 1/3C에서 2.0C로 변화시킨 12→13 사이클의 방전 용량 변화율은 실시예 5가 현저히 작아졌다.

<실시예 6>

실시예 1, 2, 4 및 5와 마찬가지로, 실험용의 소형 셀에 의해 본 발명 전지의 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

우선, 전극은 시트상으로 실시예 2, 3, 4 및 5와 같은 것을 준비하였다.

이어서, 절연성 물질 입자 집합체의 사용 재료 및 그 제조 방법은 이하에 나타내는 바와 같다.

[양극상 도포용 사용 재료]

절연성 물질 입자: 평균 입경 1.0 μ m인 α -Al₂O₃

결합제: 폴리플루오르화비닐리덴 (PVDF)

KF #1100 [구레하 가가꾸 고교(주) 제품]

용매: 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP)

상기의 α -Al₂O₃ 분체와 PVDF 분체를 중량비 100:5로 분체 상태인 채 혼합하고, 여기에 NMP를 첨가하고 다시 혼합하여 고형분 56.8 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 양극 시트 상에 소정의 두께로 균일하게 도포한 후, 120 °C의 오븐 속에서 15분간 건조하고 전극상에 α -Al₂O₃ 입자 집합체를 고정하여 격리판으로 하였다. 이 격리판의 공극률은 52 %였다. 이 공극률은 상기 격리판을 단독으로 형성시켜 (주)시마프 세이사꾸쇼 제품의

수는 공극계로 측정하였다.

상기의 시트를 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 집합체 도포 부분이 $1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 의 면적이 되도록 가공하였다.

[음극상 도포용 사용 재료]

절연성 물질 입자: 폴리에틸렌

결합제: 카르복시메틸 셀룰로즈, 리텍스

용매: 정제수

상기의 카르복시메틸 셀룰로즈를 정제수에 용해시켜 2.0 wt%의 수용액으로 하고, 여기에 폴리에틸렌 분체를 혼합하고 다시 4.2 wt% 리텍스 수용액을 첨가, 혼합하여 종량비 폴리에틸렌 : 카르복시메틸 셀룰로즈 : 리텍스 = 100:1:2, 고형분 45.0 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 양극 시트 상에 소정의 두께로 균일하게 도포한 후, 100°C 의 오븐 속에서 15분간 건조하고 전극상에 폴리에틸렌 입자 집합체를 고정하여 격리판으로 하였다. 이 격리판의 공극률은 50 %였다. 이 공극률은 상기 격리판을 단독으로 형성시켜 (주)시마프 세이사쿠쇼 제품의 수는 공극계로 측정하였다.

상기의 시트를 폴리에틸렌 입자 집합체 도포 부분이 $1.55\text{ cm} \times 1.05\text{ cm}$ 의 면적이 되도록 가공하였다.

그리고 양극측과 음극측의 절연성 물질 입자 도포 부분을 대향시켜 도 7b와 같은 샘플을 제조하였다. 이 때의 격리판의 두께는 양극측과 음극측을 합하여 25 μm 였다. 이것을 에틸렌 카르보네이트 (EC)와 디에틸 카르보네이트 (DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에 LiPF_6 를 1.0 mol/l 용해시킨 전해액 중에서 하기의 조건으로 충전 및 방전시켰다 (실시예 6). 충전 및 방전 조건은 실시예 2, 4 및 5와 같이 하였다.

비교예 6으로서 실시예 2에서 행한 비교예 2를 인용하였다.

실시예 6 및 비교예 6에서의 10 사이클째와 11 사이클째의 방전 용량 변화를 및 12 사이클째와 13 사이클째의 방전 용량 변화율은 하기의 표 5에 나타내는 결과가 되었다.

[표 5]

	10사이클째 1/3C 방전 용 량 E_{10} mAh	11사이클째 1.0C 방전 용 량 E_{11} mAh	10→11사이클 용량 변화율 %	12사이클째 1/3C 방전 용 량 E_{12} mAh	1사이클째 2.0C 방전 용 량 E_0 mAh	12→13사이클 용량 변화율 %
실시예 6	5.016	4.923	-1.9	4.998	4.732	-5.3
비교예 6	5.025	4.925	-2.0	5.000	4.425	-11.5

이 표에 나타내는 바와 같이, 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 6과 비교예 6을 비교한 경우, 방전의 전류 밀도를 1/3C에서 2.0C로 변화시킨 12→13 사이클의 방전 용량 변화율은 실시예 6이 현저히 작아졌다. 이것은 본 발명의 격리판을 사용함으로써 격리판 중의 이온 전도성이 향상되었기 때문에 급속히 방전 특성이 향상된 것이라고 추정된다.

또, 실시예 6과 같이 양극상에는 높은 융점 (이 경우 2055°C)을 갖는 무기 산화물의 입자층, 음극상에는 낮은 융점 (이 경우 140°C 정도)을 갖는 수지의 입자층을 형성시킴으로써 전지가 고온 상태에 빠졌을 때에 수지 입자만이 용융되어 공극을 폐쇄시키고 전류를 차단하는 퓨즈 효과를 갖게 할 수가 있다.

<실시예 7>

실시예 1, 2, 4, 5 및 6과 마찬가지로, 실험용의 소형 셀에 의해 본 발명 전지의 충전 및 방전 특성을 조사하였다.

우선, 전극은 시트상에서 이하의 것을 준비하였다.

양극: LiMn_2O_4 를 양극 활성 물질, 박판상 흑연을 충전제, 불소 고무를 결합제로 하고, LiMn_2O_4 : 박판상 흑연 : 불소 고무 = 100:6:1.96의 종량비로 아세트산 에틸과 에틸 셀로솔브의 체적비 1:3의 혼합 용매 중에서 혼합하여 페이스트로 하고, 두께 15 μm 의 알루미늄 호일 (집전체 호일)상에 도포 후 건조하고, 프레스하여 두께 112 μm 의 양극 활성 물질층을 형성한 것.

음극: 메조상 피치 탄소 섬유 흑연 및 박판상 흑연을 음극 활성 물질, 카르복시메틸 셀룰로즈를 분산제, 리텍스를 결합제로 하여, 메조상 탄소 섬유 흑연 : 박판상 흑연 : 카르복시메틸셀룰로오스 : 리텍스 = 90:10:1.4:1.8의 종량비로 정제수 중에서 혼합하여 페이스트로 하고, 두께 12 μm 의 구리 호일 (집전체 호일)상에 도포 후 건조하여 프레스하여 두께 81 μm 의 음극 활성 물질층을 형성한 것.

이어서 절연성 물질 입자 집합체의 사용 재료 및 그 제조 방법은 이하에 나타내는 바와 같다.

[사용 재료]

절연성 물질 입자: 평균 입경 1.0 μm 인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

결합제: 폴리플루오르화비닐리덴 (PVDF)

KF #1100 [구레하 가가쿠 고교(주) 제품]

용매: 1-메틸-2-피롤리돈 (NMP)

상기의 α -Al₂O₃ 분체와 PVDF 분체를 중량비 100:5로 분체 상태인 채 혼합하고, 여기에 NMP를 첨가하고 다시 혼합하여 고형분 56.8 wt%의 슬러리를 얻었다.

이 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 상기 전극 상에 소정의 두께로 균일하게 도포한 후, 120 °C의 온도 속에서 15분간 건조하고, 전극상에 α -Al₂O₃ 입자 집합체를 고정하여 격리판으로 하였다. 이 격리판의 공극률은 52 %였다. 이 공극률은 상기 격리판을 단독으로 형성시켜 (주)시마즈 세이사꾸소 제품의 수는 공극률로 측정하였다.

상기의 시트를 α -Al₂O₃ 입자 집합체 도포 부분이 양극에 대해서는 1.5 cm×1.0 cm의 면적, 음극에 대해서는 1.55 cm×1.05 cm의 면이 되도록 가공하고, 도포 부분을 대향시켜 도 7b와 같은 샘플을 제조하였다. 이 때의 격리판의 두께는 양극측과 음극측을 합하여 25 μ m의 것을 준비하였다. 이것을 에틸렌 카르보네이트 (EC)와 디에틸 카르보네이트 (DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에 LiPF₆를 1.0 mol/l 용해시킨 전해액 중에서 충전 및 방전시켰다 (실시예 7). 충전 및 방전 조건은 실시예 2, 4, 5 및 6과 같이 하였다.

비교예 7로서 α -Al₂O₃ 입자 집합체를 형성시키지 않은 실시예 7과 같은 양극과 음극을 각각 1.5 cm×1.0 cm, 1.55 cm×1.05 cm의 면적이 되도록 가공하고, 폴리에틸렌 (PE) 미세 다공막으로 이루어지는 두께 25 μ m의 격리판 (공극률 36 %)를 사이에 두고 양쪽극을 대향시켜 도 18와 같은 샘플을 제조하여 실시예 2와 동일한 전해액 중 그리고 이 충전 및 방전 조건에 의해 충전 및 방전시켰다.

실시예 7 및 비교예 7에서의 10 사이클째와 11사이클째의 방전 용량 변화를 및 12 사이클째와 13 사이클째의 방전 용량 변화율은 하기의 표 6에 나타내는 결과가 되었다.

[표 6]

	10사이클째 1/3C 방전 용량 E ₁₀ mAh	11사이클째 1.0C 방전 용량 E ₁₁ mAh	10→11사이클 용량 변화율 %	12사이클째 1/3C 방전 용량 E ₁₂ mAh	1사이클째 2.0C 방전 용량 E ₁ mAh	12→13사이클 용량 변화율 %
실시예 7	4.957	4.755	-4.1	4.925	4.451	-9.6
비교예 7	4.949	4.639	-6.3	4.910	4.009	-18.4

이 표에 나타내는 바와 같이, 격리판의 막 두께가 동등한 실시예 7과 비교예 7을 비교한 경우, 방전의 전류 밀도를 1/3C에서 2.0C로 변화시킨 12→13 사이클의 방전 용량 변화율은 실시예 7이 현저히 작아졌다. 이것은 본 발명의 격리판을 사용함으로써 격리판 중의 이온 전도성이 향상되었기 때문에 급속히 방전 특성이 향상된 것이라고 추정된다.

산업상 이용가능성

본 발명의 전지는 안전성을 손상하지 않고, 높은 전류 밀도에서 우수한 방전 특성을 발휘할 뿐만 아니라, 종래의 전지와 비교하여 전지의 단위 체적당 수용할 수 있는 활성 물질의 양이 많아 종래의 전지와 비교하여 매우 높은 성능을 발휘할 수가 있다. 전지의 성능을 유지하면서 소형화 경량화도 달성할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

케이스,

이 케이스내에 포함되어 있는 전해질,

양극 활성 물질층을 포함하는 양극,

음극 활성 물질층을 포함하는 음극, 및

다공성 격리판을 포함하며,

상기 양극, 음극 및 격리판이 상기 케이스 내에 상기 전해질과 함께 작동 가능하게 수용되어 있고,

상기 다공성 격리판은 상기 양극과 음극 사이에 상기 다공성 격리판의 양측 표면이 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층에 각각 면하도록 배치 구성되어 있는 전지로서,

상기 다공성 격리판은 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지고, 이 적어도 1층의 절연성 물질 입자 집합체층은 3차원 그물망 공극 구조를 가지고 있으며, 이에 따라 상기 다공성 격리판에 이온 통과가 가능한 구멍이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 입자 집합체가 이 입자 끼리를 결합하는 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 3

제1 또는 2항에 있어서, 상기 다공성 격리판이 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 4

제1 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 격리판의 공극률이 건조 상태에서 10 % 이상인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 5

제1 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 격리판이 상기 입자 집합체의 공극 이외의 요인에 기인하는 이온 전달성을 갖는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 6

제1 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 절연성 물질이 무기물인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 7

제1 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 절연성 물질이 유기물인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8

제1 내지 7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 입자 집합체가 적어도 2종류의 다른 절연성 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 9

제1 내지 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 격리판이 다른 입자 집합체로 각각 구성되는 적어도 2개의 층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 10

제1 내지 9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공성 격리판이 적어도 1층의 무기 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지는 제1 격리판층 및 적어도 1층의 유기 절연성 물질 입자 집합체층으로 이루어지는 제2 격리판층으로 이루어지고, 상기 제1 격리판층이 상기 양극 활성 물질층과 음극 활성 물질층 중 한쪽의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있고, 상기 제2 격리판층이 상기 양극 활성 물질층과 음극 활성 물질층 중 다른쪽의 활성 물질층 표면에 일체화된 형태로 직접 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 11

제1 내지 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전해질이 비수계 전해질인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 비수계 전해질이 리튬 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 13

제11 또는 12항에 있어서, 상기 양극 활성 물질층이 망간산리튬을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 14

(1) 양극 활성 물질층을 포함하는 양극 및 음극 활성 물질층을 포함하는 음극을 각각 제공하고,

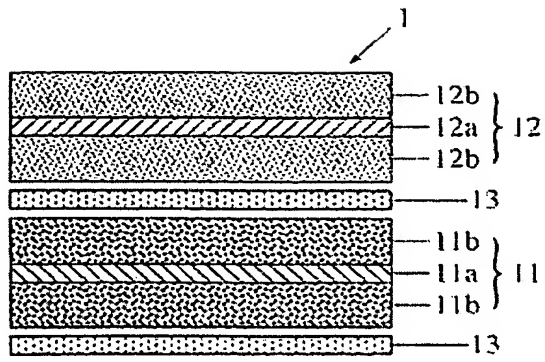
(2) 절연성 물질 입자와 상기 입자를 위한 결합제와의 혼합물을 분산매로 분산시킨 분산액을 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 도포하고,

(3) 상기 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 도포한 분산액의 분산매를 증발시켜 제거하고, 상기 입자끼리 결합제에 의해 결합되어 있는 상기 입자의 집합체층을 형성하고, 이에 따라 상기 적어도 하나의 활성 물질층의 표면에 일체화되며 그 절연성 물질 입자 집합체층 중에 3차원 그물망 공극 구조를 갖고 있는 다공성 격리판을 형성하고,

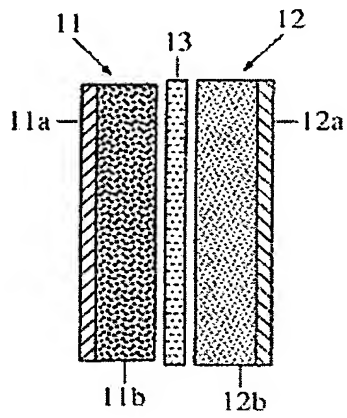
(4) 이와 같이 하여 얻어진 적어도 어느 한쪽의 활성 물질층 표면에 상기 다공성 격리판을 형성시킨 상기 양극 및 음극을 케이스 내에 수용하고, 그 때 상기 다공성 격리판을 사이에 두고 상기 양극 활성 물질층 및 음극 활성 물질층을 대향시키며, 케이스 내의 전해질과 함께 작동 가능해지도록 배치하는 것을 특징으로 하는 전지의 제조 방법.

도면

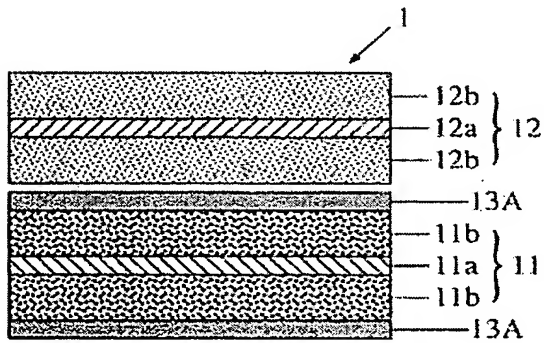
도 16



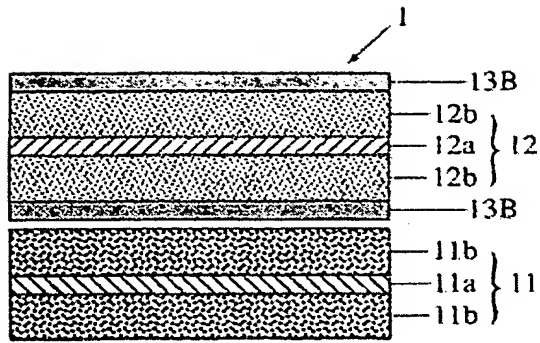
도 18



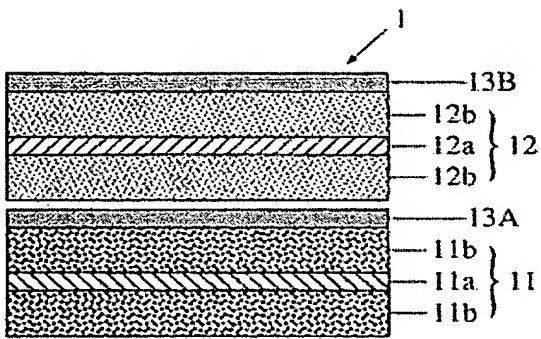
도 22



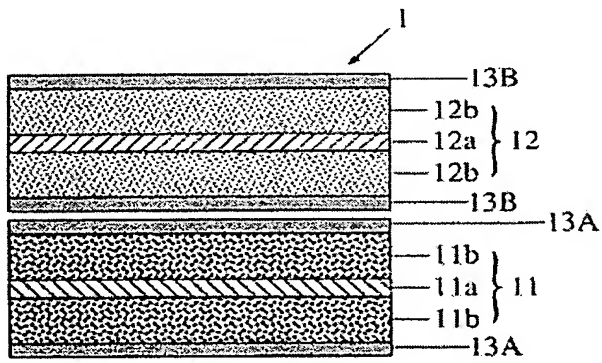
도 3



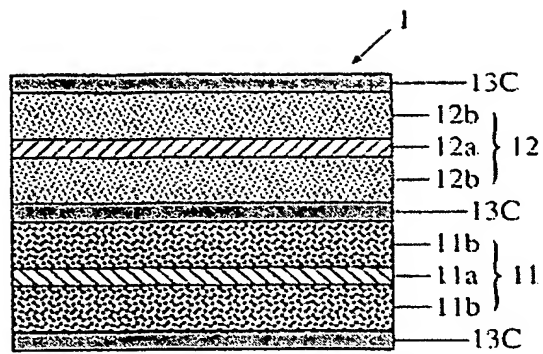
도 4



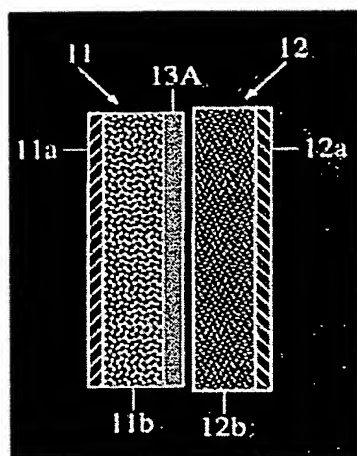
도 5



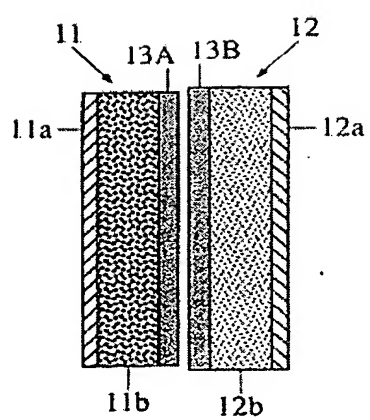
도 7



도 7a



도 7b



도 7c

